

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



ED-A
343817
=

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 18/08, 18/10, 18/42 C08G 18/79</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/13923</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. September 1991 (19.09.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00358</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1991 (27.02.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 06 832.3 5. März 1990 (05.03.90) DE</p> <p>(71) Anmelder: DOBBELSTEIN, Hildegard [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Strasse 80, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BALTUS, Wolfgang [DE/DE]; Havixbecker Strasse 22, D-4400 Münster (DE). BERG, Jan [DE/DE]; Templerweg 52, D-4400 Münster (DE).</p>	<p>(72) Erfinder: DOBBELSTEIN, Arnold (verstorben).</p> <p>(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A MULTICOAT LACQUERING AND AQUEOUS LACQUER</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN LACKIERUNG UND WÄSSRIGER LACK</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a process for producing multicoat lacquering the base lacquer of which contains crosslinked polymer microparticles. To obtain this lacquering, (A) a polyester polyol or a mixture of polyester polyols is reacted with a polyisocyanate or a mixture of polyisocyanates and (B) at least 25 % of the NCO groups are reacted and the reaction mixture obtained is dispersed in water.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Lackierungen, bei dem der Basislack vernetzte Polymermikroteilchen enthält, die erhältlich sind, indem (A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

1

5

Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen
Lackierung und wäßriger Lack

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

15

(1) ein pigmentierter wäßriger Basislack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

20

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

25

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

30

35

1 Die Erfindung betrifft auch einen wäßrigen Lack, der
aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältlichliche
vernetzte Polymermikroteilchen enthält und die Ver-
5 wendung dieses Lackes zur Herstellung von
Füller- und/oder Steinschlag
zwischengrundschichten in Automobillackierungen.

Das oben beschriebene Verfahren kann insbesondere bei der
10 Automobillackierung zur Herstellung von mehrschichtigen
Lackierungen des basecoat-clearcoat Typs - insbesondere zur
Herstellung von Metalleffektlackierungen - eingesetzt werden
(vgl. z.B. DE-OS-36 06 512).

15 Bei der Herstellung der vernetzten Polymermikroteilchen nach
dem in der DE-OS-36 06 512 offenbarten Verfahren werden in
der Regel Dispersionen mit einem relativ hohen Koagulan-
teil und einer unbefriedigenden Lagerstabilität erhalten.
Ein weiterer Nachteil der in der DE-OS-36 06 512 offenbarten
20 Polymermikroteilchen ist der, daß wäßrige Metalleffektlacke,
die diese Polymermikroteilchen enthalten, oft eine relativ
starke Wasserstoffentwicklung zeigen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgaben-
25 stellung besteht darin, das im Oberbegriff des Hauptan-
spruchs beschriebene Verfahren zu verbessern.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß
bei dem im Oberbegriff beschriebenen Verfahren ein Basislack
30 eingesetzt wird, der vernetzte Polymermikroteilchen enthält,
die erhältlich sind, indem

(A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpoly-
olen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Po-
35 lyisocyanaten umgesetzt wird und

1
(B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.

5
Im ersten Schritt des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymermikroteilchen wird ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten
10 so miteinander umgesetzt, daß mindestens 25 %, vorzugsweise 30 bis 60, besonders bevorzugt 35 bis 45 %, der im Reaktionsgemisch enthaltenen NCO-Gruppen umgesetzt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Vorphymere werden anschließend in Wasser dispergiert, wo sie zu vernetzten Polymermikroteilchen ausreagieren.
15

Um vernetzte Polymermikroteilchen zu erhalten, muß die OH-Funktionalität zumindest eines Teils der Polyesterpolyolkomponente über 2 und/oder die NCO-Funktionalität zumindest
20 eines Teils der Polyisocyanatkomponente über 2 liegen. Zweckmäßigerweise werden Polyesterpolyole bzw. Polyesterpolyolgemische mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2,0 bis 4,0, vorzugsweise 2,0 bis 3,0, besonders bevorzugt 2,2 bis 2,6 und Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische mit
25 einer mittlern NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,0, vorzugsweise 2,0 bis 3,0, besonders bevorzugt 2,9 bis 3,1 eingesetzt.

Um stabile Polymermikroteilchendispersionen zu erhalten, muß
30 zumindest ein Teil der Polyesterpolyolkomponenten und/oder zumindest ein Teil der Polyisocyanatkomponente stabilisierende ionische und/oder nicht-ionische Gruppen enthalten. Die stabilisierenden Gruppen befinden sich vorzugsweise in der Polyesterpolyolkomponente. Als stabilisierende Gruppen
35 werden vorzugsweise ionische, besonders bevorzugt anionische

1 Gruppen, wie z.B. Carboxylat-, Sulfonsäure- und Phosphat-
gruppen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Car-
boxylatgruppen als stabilisierende Gruppen eingesetzt. Als
5 Beispiel für nichtionische stabilisierende Gruppen werden
Poly(oxyalkylen)gruppen, wie z.B. Poly(oxyethylen)-,
Poly(oxypropylen)- und Poly(oxyethylen-oxypropylen)-Gruppen
genannt.

10 Die Ermittlung des für die Bildung einer stabilen Dispersion
notwendigen Gehalts an stabilisierenden Gruppen ist mit Hil-
fe einfacher Reihenversuche möglich. Bei der bevorzugten
Stabilisierung mittels Carboxylatgruppen sollten in einem
Mol der Polyesterpolyolkomponente mindestens 0,3 Äquivalente
15 Carboxylatgruppen enthalten sein.

Die gegebenenfalls notwendige Neutralisierung von zur Salz-
bildung befähigten Gruppen mit Hilfe von Basen bzw. Säuren
erfolgt vorzugsweise kurz vor der Dispergierung bzw. während
20 der Dispergierung des in Stufe (A) entstandenen Reaktionsge-
misches in dem wäßrigen Dispergiermedium.

Als zur Salzbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Car-
boxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen
werden bevorzugt mit einem tertiären Amin neutralisiert.
25 Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der zur Anionen-
bildung befähigten Gruppen sind beispielsweise Trimethyla-
min, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenyl-
amin, N,N-Dimethylethanolamin, Morpholin und dergleichen.

30 Im Gegensatz zur Lehre der DE-OS-36 06 512 ist es für die
vorliegende Erfindung erfindungswesentlich, daß die Poly-
esterpolyolkomponente und die Polyisocyanatkomponente vor
35 der Dispergierung in Wasser einer Vorreaktion unterzogen
werden (vgl. Spalte 9, Zeilen 33 bis 38 der DE-OS 36 06 512).

1 Diese Vorreaktion zwischen der Polyesterpolyolkomponente und
der Polyisocyanatkomponente kann sowohl in Abwesenheit von
Lösemitteln als auch in gegenüber NCO-Gruppen inerten Löse-
5 mitteln durchgeführt werden. Die Vorreaktion wird vorzugs-
weise bei 20 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 35°C
in einem gegenüber NCO-Gruppen inerten wasserverdünnbaren
Lösemittel (z.B. Aceton oder Methylethylketon) durchgeführt.
Die Vorreaktion wird mindestens so weit geführt, bis 25 %
10 der NCO Gruppen umgesetzt worden sind. Der NCO-Gruppengehalt
des Reaktionsgemisches kann z.B. titrimetrisch mit Hilfe von
Dibutylamin verfolgt werden. Die Vorreaktion wird zweck-
mäßigerweise so weit geführt, bis 30 bis 60, vorzugsweise 35
bis 45 % der NCO-Gruppen des Reaktionsgemisches umgesetzt
15 worden sind.

Die Vorreaktion kann selbstverständlich mit für die Bildung
von Urethanen gebräuchlichen Katalysatoren, wie z.B. Di-
butylzinndilaurat, Triethylamin usw. katalysiert werden.

20 Das nach der Vorreaktion erhaltene Reaktionsgemisch wird in
Wasser dispergiert. Das Wasser kann auch noch organische Lö-
semittel enthalten. Als Beispiele für Lösemittel, die im
Wasser vorhanden sein können, seien heterocyklische, ali-
25 phatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder
mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z.B.
N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Bu-
tylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglykol, Ethylenglykol-
dibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldi-
30 methylether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Iso-
phoron oder Mischungen davon genannt.

Nach Überführung des in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsge-
misches in Wasser wird eine stabile wäßrige Dispersion er-
35 halten. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es - im Un-
terschied zur Lehre der DE-OS-36 06 512 - nicht notwendig,

1 die - nach Überführung des in Stufe (A) erhaltenen Re-
aktionsgemisches in Wasser - erhaltene Dispersion zur Bil-
dung von vernetzten Polymermikroteilchen zu erhitzen. Die
5 daraus resultierenden Vorteile sind: niedrigerer Koagulan-
teil, geringere Schaumbildung, erhöhte Dispersionsstabilität.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die - nach Über-
führung des in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsgemisches in
10 Wasser - erhaltene Dispersion zur Bildung von vernetzten Po-
lymermikroteilchen unter zumindest teilweise Verzicht auf
die vorgenannten Vorteile zu erhitzen.

Der Durchmesser der vernetzten Polymermikroteilchen sollte
15 vorzugsweise unter einem Mikrometer, besonders bevorzugt
zwischen 0,05 und 0,2 μm liegen. Die Größe der Teilchen
wird u.a. bestimmt von der Viskosität der in Stufe (A) ent-
standenen Reaktionsmischung, vom Gehalt an stabilisierenden
Gruppen und von der Rührgeschwindigkeit beim Dispergieren.
20 Viskositätserniedrigung, Erhöhung des Gehaltes an stabili-
sierenden Gruppen und Erhöhung der Rührgeschwindigkeit
führen zur Verkleinerung der Teilchen.

Wenn die Vorreaktion in Anwesenheit eines oder mehrerer or-
ganischer Lösemittel durchgeführt wurde ist es in vielen
25 Fällen vorteilhaft, das oder die Lösemittel aus der wäßrigen
Dispersion ggf. im Vakuum destillativ abzutrennen.

Beispiele geeigneter Polyesterpolyole sind insbesondere die
30 in der Polyurethanchemie an sich bekannten Umsetzungspro-
dukte von mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw.
Polycarbonsäureanhydriden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole geeignete Polyole sind
z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,3
und -1,4, die isomeren Pentandiole, Hexandiole oder Oktan-
35 diole, wie z.B. 2-Ethylhexandiol-1,3, Trimethylolpropan,

- 1 Glycerin, Bishydroxymethylcyclohexan, Erythrit, Me-
soerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcit,
Hexantriol, (Poly)-Pentaerythritol usw.
- 5 Die zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten Poly-
carbonsäuren bestehen in erster Linie aus niedermolekularen
Polycarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 - 18 Kohlen-
stoffatomen im Molekül.
Di- und Tricarbonsäuren werden bevorzugt eingesetzt.
- 10 Geeignete Säuren sind beispielsweise Oxalsäure, Bernstein-
säure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthal-
säure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipin-
säure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure,
Hexachlorphtaldicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und Tri-
15 mellithsäure. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhy-
dride, soweit diese existieren, eingesetzt werden.
Es können auch Polyesterpolyole eingesetzt werden, die durch
Polymerisation von Laktonen hergestellt worden sind.
- 20 Die Polyesterpolyole werden vorzugsweise so ausgewählt, daß
sie für sich allein in Wasser stabil dispergiert werden kön-
nen. Die Zusammenhänge zwischen dem Aufbau von Polyester-
polyolen (Säurezahl, Molekulargewicht...) und deren Disper-
gierverhalten sind dem Durchschnittsfachmann gut bekannt und
25 er kann mit Hilfe einiger weniger orientierender Vorversuche
die zur Lösung der jeweiligen Problemstellung optimale Po-
lyesterpolyolkomponente auswählen.
- Es ist bevorzugt, Polyesterpolyole einzusetzen, die ein
30 zahlenmittleres Molekulargewicht von 80 bis 2000, vorzugs-
weise 500 bis 1000, besonders bevorzugt 700 bis 800 aufwei-
sen. Es können auch Mischungen aus Polyesterpolyolen und
weiteren Verbindungen, die gegenüber NCO-Gruppen reaktive
Gruppen enthalten (Polyetherpolyole, Polyamine...) einge-
35 setzt werden.

- 1
Unter Polyisocyanaten werden Verbindungen verstanden, die im
statistischen Mittel mehr als eine NCO-Gruppe pro Molekül
enthalten. Als Beispiele seien genannt: Trimethylendiiso-
5 cyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat,
Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-Di-
methylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat,
1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat,
1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat,
10 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat,
2,6-Toluy-lendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat,
1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat,
1-Isocyanato-methyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan,
Bis-(4-iso-cyanatocyclohexyl)-methan,
15 Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan,
4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3 Bis-(8-isocyanat-
ooctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexen.
Es ist auch möglich, isocyanatgruppenhaltige Präpolymere als
Polyisocyanatkomponenten einzusetzen. Beispiele für geeig-
nete Präpolymere sind Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten,
20 Polyether- und/oder Polyesterpolyolen sowie gegebenenfalls
üblichen Kettenverlängerungsmitteln.
Bei der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise cyclo-
aliphatische oder aliphatische Polyisocyanate, die gegebe-
nenfalls dimerisiert oder trimerisiert sein können oder Mi-
25 schungen aus solchen Polyisocyanaten eingesetzt. Besonders
bevorzugt werden cycloaliphatische oder aliphatische Tri-
isocyanate, insbesondere trimerisierte aliphatische Di-
isocyanate eingesetzt.
- 30 Auf die oben beschriebene Art und Weise werden wäßrige Dis-
persionen vernetzter Polymermikroteilchen erhalten, die
einen niedrigen Koagulatanteil enthalten, eine befriedigende
Lagerstabilität aufweisen und auf übliche Art und Weise in
35 pigmentierte wäßrige Basislacke (vgl. z.B. DE-OS-35 45 618)
zur Herstellung von mehrschichtigen Lackierungen des base-

1 coat-clearcoat-Typs, insbesondere Metalleffektlackierungen
eingearbeitet werden können. Diese Basislacke zeichnen sich
durch hohe Lagerstabilität, hohe Gasungsstabilität und nied-
5 rige Viskosität bei hohem Feststoffgehalt aus und liefern
Metalleffektlackierungen mit sehr gutem Metalleffekt.

Die in Rede stehenden Dispersionen vernetzter Polymermikro-
teilchen können im Prinzip in jeden wäßrigen Lack eingear-
10 beitet werden. Auf diese Weise ist es möglich, den Fest-
stoffgehalt der wäßrigen Lacke zu erhöhen, ohne daß gleich-
zeitig eine starke Viskositätssteigerung eintritt. Werden die
in Rede stehenden Dispersionen vernetzter Polymermikroteil-
chen in wäßrige Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder
15 Steinschlagzwischengrundschichten in Automobillackierungen
eingearbeitet, so werden vorteilhafterweise matte Filme er-
halten. Wäßrige Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder
Steinschlagzwischengründen sind schon lange bekannt und wer-
den beispielsweise in der DE-OS-38 05 629 beschrieben.

20 Die erfindungsgemäßen vernetzten Polymermikroteilchen werden
in solchen Mengen in die wäßrigen Lacke eingearbeitet, daß
die erwünschten Eigenschaften ein Optimum erreichen. Die da-
zu notwendigen Optimierungsarbeiten gehören zu den Routine-
arbeiten des Fachmanns. Basislacke enthalten üblicherweise
25 10 bis 70, vorzugsweise 30 bis 40 Gewichtsprozent und wäßri-
ge Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlag-
zwischengrundschichten enthalten üblicherweise 5 bis 50,
vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsprozent der erfindungsgemäßen
30 vernetzten Polymermikroteilchen, wobei die Gewichtsprozent-
angaben auf die im Lack enthaltene Gesamtmenge an Binde-
mittel und Vernetzungsmittel bezogen sind.

Die die erfindungsgemäßen Polymermikroteilchen enthaltenden
35 Lacke können auf alle Substrate, insbesondere Metalle, aber
auch auf Holz, Kunststoff usw. durch Spritzen, Tauchen,
Streichen oder Rakeln, vorzugsweise durch Spritzen, appli-

1
ziert werden. Die die erfindungsgemäßen Polymermikroteilchen
enthaltenden Basislacke können im Prinzip mit jedem Klar-
lack, z.B. mit lösemittelhaltigen Klarlacken, wässrigen Klar-
5 lacken oder Pulverklarlacken überlackiert werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläu-
tert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Ge-
wichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes fest-
10 gestellt wird.

15

20

25

30

35

1

Beispiele:

5 1. Herstellung von Polyesterpolyolen

1.1 Polyester 1

2870,1 Gew.-Teile Hexandiol-1,6 und 1076,0 Gew.-Teile Iso-
10 phthalsäure werden bei 230°C bis zu einer Säurezahl von 5
präkondensiert. Anschließend wird bei 160°C mit 1485,3
Gew.-Teilen Trimellithsäureanhydrid bis zu einer Säurezahl
von 57 umgesetzt. Es resultiert ein Polyester mit einem
OH-Äquivalentgewicht von 286. Der Polyester wird 68 %ig in
15 Methylethylketon angelöst.

1.2 Polyester 2:

2870,1 Gew.-Teile Hexandiol-1,6 und 1076,0 Gew.-Teile Adi-
20 pinsäure werden bei 230°C bis zu einer Säurezahl von 5 prä-
kondensiert. Anschließend wird bei 160°C mit 1485,3 Gew.-
Teilen Trimellithsäureanhydrid bis zu einer Säurezahl von 66
umgesetzt. Es resultiert ein Polyester mit einem OH-Äquiva-
lentgewicht von 302. Der Polyester wird 75 %ig in Methyl-
25 ethylketon angelöst.

2. Herstellung erfindungsgemäßer Polymermikroteilchen

2.1 Dispersion 1

30 407,0 Gew.-Teile Polyester 1 und 233,5 Gew.-Teile trimeri-
siertes Hexamethylendiisocyanat (Desmodur N 3390[®]) werden
bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt und mit 168 Gew.-
Teilen Methylethylketon versetzt. Nach 1 h Rühren bei 30°C -
35 35°C ist eine Viskosität zwischen 3 und 4 dPas und ein NCO-
Umsatz von 35 - 40 % erreicht. Zu der Reaktionsmischung wer-
den innerhalb von 5 Minuten 500,0 Gew.-Teile deionisiertes
Wasser zugegeben. Nach 2 Minuten Wasserzulauf werden 20,0

1 Gew.-Teile N,N-Dimethylethanolamin (DMEA) innerhalb von 3 Minuten zudosiert. Nach 2 Minuten Rühren werden 1300 Gew.-Teile deionisiertes Wasser innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Dispergiertemperatur wird dabei bei 30°C gehalten. Nach 4 bis 5 h Rühren bei 30°C läßt sich titrimetrisch (Bestimmung nach DIN 53185) kein NCO mehr nachweisen.

10 Die Dispersion wird über ein 31 µm-Sieb filtriert.

Es resultiert eine milchige Dispersion, die in Tetrahydrofuran unlöslich ist.

15 Kenndaten:

Feststoffgehalt (1 h, 130°C): 22 Gew.-%

pH: 7,8 - 8,05

Teilchengröße: 70 nm (Autosizer)

20 Koagulatgehalt: 0,001 Gew.-%, bezogen auf Gesamteinwaage

Viskosität: 0,0029 Pas

2.2 Dispersion 2

25 407,0 Gew.-Teile Polyester 2 und 233,7 Gew.-Teile trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat (Desmodur N 3390[®]) werden bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt. Nach 0,5 h Rühren bei 30°C - 35°C ist eine Viskosität zwischen 3 und 4 dPas und ein NCO-Umsatz von 35-40 % erreicht. Zu der Reaktionsmischung werden innerhalb von 5 Minuten 500,0 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben. Nach 2 Minuten Wasserzulauf werden 20,0 Gew.-Teile N,N-Dimethylethanolamin (DMEA) innerhalb von 3 Minuten zudosiert. Danach wird 2 Minuten gerührt und anschließend werden 500,0 Gew.-Teile deionisiertes Wasser innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Dispergiertemperatur wird dabei bei 30°C gehalten. Nach 4 bis 5 h Rühren bei 30°C läßt sich titrimetrisch (nach DIN 53185) kein NCO mehr nachweisen.

1 Nach Filtration über ein 31 μ m-Sieb resultiert eine
milchige Dispersion, die in Tetrahydrofuran unlöslich ist.

5 Kenndaten

Feststoffgehalt (1 h 130°C): 35 Gew.-%

pH: 7,95

Koagulat: 0,01 Gew.-%, bezogen auf Gesamtauswaage

10 Teilchengröße: 68 nm (Autosizer)

Viskosität: 0,058 Pas

3. Einsatz der erfindungsgemäßen Polymermikroteilchen in
einem wässrigen Basislack

15 25 Gew.-Teile eines Verdickungsmittels (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser) werden unter Rühren mit 27 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen Dispersion 1 versetzt. Unter weiterem
20 Rühren werden 5 Gew.-Teile eines Polyesterharzes (1), 0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10 %ig in Wasser), 2 Gew.-Teile eines Melaminharzes (2), 5 Gew.-Teile einer handelsüblichen Aluminiumpigmentpaste, 5 Gew.-Teile Butylglykol und 27,5 Gew.-Teile Wasser zugegeben. Nachdem
25 30 Minuten gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Auslaufzeit von 25 s (gemessen im DIN 4-Becher bei 23°C) eingestellt.

In einem Vergleichsbeispiel werden die 25 Gew.-Teile der
30 erfindungsgemäßen Dispersion 1 gegen 22,5 Gew.-Teilen einer unvernetzten Polyurethan-Dispersion (3) ausgetauscht.

Der erhaltene Basislack wird auf ein phosphatiertes
35 Stahlblech aufgespritzt. Nach einer Abluftzeit von 15 Minuten bei Raumtemperatur wird ein handelsüblicher 2-Komponentenklarlack auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat aufgebracht und der so erhaltene Zweischichtüberzug im Umluftofen 30 Minuten bei 140°C eingebrannt.

1

5

10

15

20

- (1) Wasserlöslicher Polyester aus 832 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 664 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 384 Gew.-Teilen Trimellithsäureanhydrid; hergestellt wie in Beispiel 1.1 beschrieben. Es wird mit 425 g Butanol verdünnt.
Säurezahl des Polyesters: 39

- (2) Es wird ein handelsübliches, niedrigmolekulares, mit Methanol hochverethertes Melamin-Formaldehydharz mit einem Festkörpergehalt von 70 % in Wasser eingesetzt.

- (3) Polyurethanharz auf Basis eines Kondensationsproduktes einer polymeren Fettsäure mit Isophthalsäure, Hexandiol-1,6, Dimethylolpropionsäure und Neopentylglykol, umgesetzt mit Isophorondiisocyanat in Methyllethylketon, kettenverlängert mit Trimethylolpropan, neutralisiert mit Dimethylethanolamin und 27 Gew.-%ig in Wasser dispergiert.

Ergebnisse:

25

30

	Effekt 1)	DOI
Lack 1		
Dispersion 1	145	93
Lack 2		
Vergleichsbeispiel	125	90

- 1) Der Metalleffekt wird mit einem Goniophotometer ermittelt. Der angegebene Zahlenwert ist der Quotient aus der gemessenen Aufsichtshelligkeit R_A und Schrägsicht-helligkeit R_S multipliziert mit 100.

1

R_A wird gemessen bei einer Beleuchtung unter 45° und Beobachtung unter -38° mit Apperturwinkeln von $0,25^\circ$.

5

R_S wird gemessen bei einer Beleuchtung unter 70° mit 1° Appertur und senkrechter Beobachtung mit 2° Appertur.

4. Einsatz von Dispersion 2 in einem wässrigen Lack zur Herstellung von Füllerschichten in Automobillackierungen

10

Aus folgenden Komponenten wird ein wässriger Lack hergestellt:

15	1. Netzmittel, handelsüblich	0,2	Gew.-Teile
	2. Dimethylethanolamin (DMEA)	0,1	Gew.-Teile
	3. Butyldiglykol	2,5	Gew.-Teile
	4. Antiabsetzmittel (z.B. Additol XW 395 ^(R))	3,4	Gew.-Teile
	5. Flammruß	0,15	Gew.-Teile
20	6. Talkum	1,38	Gew.-Teile
	7. Titandioxid	11,75	Gew.-Teile
	8. Schwerspat	11,75	Gew.-Teile
	9. Melaminharz (Cymel 303 ^(R))	2,55	Gew.-Teile

25

	V1	V2	V3
10. PUR-Dispersion (1) Gew.-Teile	42,1	24,5	55,7
30 11. Dispersion 2 Gew.-Teile	6,2	21,6	0
12. Polyester (2) Gew.-Teile	10,7	10,7	12,1

35

1 Die Komponenten 1 - 8 werden mit dem Polyester und 1/3 der
Menge an Dispersion 2 gemischt und in einer Sandmühle ge-
mahlen. Zum Mahlgut werden die Polyurethandispersion 10, der
5 verbliebene Rest der Dispersion 2 und das Melaminharz zuge-
geben und ca. 30 Minuten dissolvert. Der so erhaltene Lack
wird mit Dimethylethanolamin auf einen pH von 7,7 und mit
Wasser auf eine Viskosität von 25 s DIN 4 eingestellt.

10 Der Lack wird auf ein mit handelsüblicher Elektrotauch-
lackierung beschichtetes, phosphatiertes Stahlblech aufge-
spritzt und 20 Minuten bei 160°C im Umluftofen eingebrannt.

(1) Polyurethanharz auf Basis eines Kondensationsproduktes
15 von Adipinsäure mit Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol,
umgesetzt mit 4,4-Diisocyanatodicyclohexylmethan in
Methylethylketon, kettenverlängert mit Trimethylolpro-
pan, neutralisiert mit Dimethylethanolamin und 35
Gew.-%ig in Wasser dispergiert.

20 (2) Nach dem Verfahren wie bei Polyester 1 beschrieben wur-
den Neopentylglykol, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und
Isophthalsäure (Molverhältnis 1,33 : 0,33 : 0,44) bei
200°C bis Säurezahl 18 präkondensiert und mit 0,33 Mol
25 Trimellithsäureanhydrid bei 180°C bis zu einer Säure-
zahl von 58 umgesetzt. Der Polyester wurde 85 %ig in
Butylglykol angelöst und mit Dimethylethanolamin 80 %ig
neutralisiert. Anschließend wurde mit deionisiertem
Wasser auf einen Festkörper von 60 % eingestellt.

30

35

1
Ergebnisse:

5

Ansatz	V1	V2	V3
10 60°-Glanz	34	24	76
15 Festkörper (25" DIN 4)	49	52	45

5. Vergleichsbeispiele (es wird nach Lehre der
DE-OS-3 606 512 verfahren).

20 5.1 Vergleichsdispersion 1

407,0 Gew.-Teile Polyester 1 werden mit 233,5 Gew.-Tei-
len trimerisiertem Hexamethyldiisocyanat (Desmodur N
25 3390[®]) und 168 Gew.-Teilen Methylethylketon versetzt
und nach Neutralisation mit 20 Gew.-Teilen Dimethyl-
ethanolamin in 1800 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser
dispergiert. Anschließend wird die so erhaltene Disper-
sion ca. 3 h bei 90°C gehalten. Dabei wird das Methyl-
20 ethylketon abdestilliert. Während der Reaktion wird
starkes Schäumen beobachtet. Die erhaltene Dispersion
ist nicht stabil.

35

1
5.2 Vergleichsdispersion 2

5 407 Gew.-Teile Polyester 1 werden mit 233,5 Gew.-Teilen
Desmodur N 3390 [Ⓢ] gemäß Beispiel 5.1 umgesetzt. Dabei
wird die Reaktionstemperatur bei 40°C gehalten. Es wird
starkes Schäumen beobachtet.

10 Feststoffgehalt (1 h 130°C): 20,3 Gew.-%
Koagulatgehalt: 3,9 Gew.-%, bezogen auf Gesamtauswaage

15

20

25

30

35

1

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen
10 Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem
- (1) ein pigmentierter wäßriger Basislack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältlich ver-
15 netzte Polymermikroteilchen enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird
- 20 (3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß die im Basislack enthaltenen vernetzten Polymermikroteilchen erhältlich sind, indem
- (A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch
30 aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und
- (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in
35 Wasser dispergiert wird.

- 1
2. Wäßriger Lack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocya-
naten erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikro-
5 teilchen erhältlich sind, indem
- (A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyester-
polyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch
aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und
- 10 (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt
worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in
Wasser dispergiert wird.
- 15 3. Verfahren oder Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Polyesterpolyol ein carboxylgrup-
penhaltiges Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Mo-
lekulargewicht von 500 bis 1500 eingesetzt wird.
- 20 4. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-
durch gekennzeichnet, daß ein cycloaliphatisches und/oder
aliphatisches Polyisocyanat eingesetzt wird.
- 25 5. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, daß die Stufe (A) in einem gegen-
über NCO-Gruppen inerten, wasserverdünnbaren organischen
Lösemittel durchgeführt wird.
- 30 6. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, da-
durch gekennzeichnet, daß das in Stufe (A) erhaltene Re-
aktionsgemisch in einer solchen Menge Wasser dispergiert
wird, daß die erhaltene Dispersion einen Feststoffgehalt
von 20 bis 50 Gew.-% aufweist.
- 35

- 1
7. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 6, da-
durch gekennzeichnet, daß das in Stufe (A) erhaltene Re-
aktionsgemisch in Wasser dispergiert wird, sobald 30 bis
5 60 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind.
8. Verwendung eines wäßrigen Lackes nach einem der Ansprüche
2 bis 7 zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlag-
zwischengrundschichten in Automobillackierungen.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00358

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 08 G 18/08; C 08 G 18/10; C 08 G 18/42, C 08 G 18/79		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 08 G; C 09 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, line 44 - page 6, line 51; claim 1 ---	1
A	EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 - page 20, line 20; claims 1-4 ---	1
A	EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 3606512 (cited in the application) ---	1-8
A	WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1,2 & DE, A, 3545618 (cited in the application) -----	1-8
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
14 May 1991 (14.05.91)	21 June 1991 (21.06.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

PCT/EP 91/00358
SA 44842

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

14/05/91 5 -

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0355433	28-02-90	DE-A- 3825278	01-02-90
		AU-A- 4041989	19-02-90
		WO-A- 9001041	08-02-90
		EP-A- 0397806	22-11-90
EP-A-0000171	10-01-79	DE-A- 2729245	11-01-79
		CA-A- 1094737	27-01-81
		US-A- 4172191	23-10-79
EP-A-0234361	02-09-87	DE-A- 3606512	03-09-87
		WO-A- 8705305	11-09-87
		EP-A- 0294376	14-12-88
		JP-T- 1501869	29-06-89
		US-A- 4945128	31-07-90
WO-A-8703829	02-07-87	DE-A- 3545618	25-06-87
		AU-B- 600254	09-08-90
		AU-A- 6842787	15-07-87
		EP-A, B 0228003	08-07-87
		EP-A- 0279813	31-08-88
		US-A- 4914148	03-04-90

EPO FORM P407

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/00358

I. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C08G18/08 ; C08G18/10 ; C08G18/42 ; C08G18/79		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08G ; C09D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
I. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
	EP,A,0355433 (BASF) 28 Februar 1990 siehe Seite 5, Zeile 44 - Seite 6, Zeile 51; Anspruch 1 ---	1
	EP,A,0000171 (BAYER) 10 Januar 1979 siehe Seite 12, Zeile 1 - Seite 20, Zeile 20; Ansprüche 1-4 ---	1
	EP,A,0234361 (BASF) 02 September 1987 siehe Seite 15, Zeile 1 - Seite 23, Zeile 23; Ansprüche 1-9 & DE,A,3606512 (in der Anmeldung erwähnt) ---	1-8
	WO,A,8703829 (BASF) 02 Juli 1987 siehe Ansprüche 1, 2 & DE,A,3545618 (in der Anmeldung erwähnt) ---	1-8
Sondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, das Benutzen, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
BEIHEGUNG		
Abschluss der internationalen Recherche 14. MAI 1991		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21.06.91
Die Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten BOURGONJE A.F.
ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)		

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

PCT/EP 91/00358
SA 44842

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 14/05/91.

14/05/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0355433	28-02-90	DE-A- 3825278	01-02-90
		AU-A- 4041989	19-02-90
		WO-A- 9001041	08-02-90
		EP-A- 0397806	22-11-90
EP-A-0000171	10-01-79	DE-A- 2729245	11-01-79
		CA-A- 1094737	27-01-81
		US-A- 4172191	23-10-79
EP-A-0234361	02-09-87	DE-A- 3606512	03-09-87
		WO-A- 8705305	11-09-87
		EP-A- 0294376	14-12-88
		JP-T- 1501869	29-06-89
		US-A- 4945128	31-07-90
WO-A-8703829	02-07-87	DE-A- 3545618	25-06-87
		AU-B- 600254	09-08-90
		AU-A- 6842787	15-07-87
		EP-A, B 0228003	08-07-87
		EP-A- 0279813	31-08-88
		US-A- 4914148	03-04-90

EPO FORM P0072

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

